PERIODICAL
V.9, no.1
HCD Norway - Fisk

LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

FISKERIDIREKTORATETS SKRIFTER
Serie Havundersøkelser

Report on Norwegian Fishery and Marine Investigations
Vol. IX. No. 1

OCT 23 1951

Published by the Director of Fisheries

Bestemmelse av kalsium i sjøvann

Undersøkelser utført ved
Statens Utklekningsanstalt Flødevigen

AV
ELISABETH PEDERSEN

1947

A.s John Griegs Boktrykkeri, Bergen

FISKERIDIREKTORATETS SKRIFTER
Serie Havundersøkelser

Report on Norwegian Fishery and Marine Investigations
Vol. IX. No. 1

Published by the Director of Fisheries

Bestemmelse av kalsium i sjøvann

Undersøkelser utført ved
Statens Utklekningsanstalt Flødevigen

AV
ELISABETH PEDERSEN

1947

A.s John Griegs Boktrykkeri, Bergen

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/fiskeridirektoratets-skrifter-serie-havundersokelser_1947_9_1

INNHOLD.

Forord av Alf Dannevig 4
Innledning 5
Bestemmelse av kalsium 6
Sammendrag 18

FORORD.

Forsøk med oppdrett av østers ved Flødevigen har vist at larvene enkelte sesonger spesielt fester seg på et kalkholdig underlag. Se »Oppdrett av østersyngel ved Flødevigen«, Bergen 1945. (DANNEVIG, FAGERLAND, MATHIESEN, LØVERSEN og HANSEN). (4). Andre år er samlere uten kalk like gode. Det lå nær å anta at dette kunne skyldes en variasjon i sjøvannets innhold av kalk i østersbassenget. Tilgangen på kalk er meget stor, idet bassengets indre er dekket av sement, og der er stadig atskillige østersskall i bassenget. Samtidig er kalkforbruket overordentlig stort under østersyngelens oppvekst.

På grunn av tilsetning av plantenæring kan planktonbestanden bli overmåte tett. Ved sin assimilasjon vil planteplanktonet innvirke på innholdet av kullsyre, og dermed på vannstoffionkonsentrasjonen. Og denne vil atter influere på kalkens oppløselighet.

For mest mulig å få klarlagt disse spørsmålene har jeg anmodet anleggets assistent, kjemiingeniør frøken ELISABETH PEDERSEN om å foreta de nødvendige analyser.

Før frøken PEDERSEN kunne begynne på selve oppgaven har hun undersøkt hvilke analysemetoder som best vil egne seg til formålet.

Flødevigen, mai 1945.

Alf Dannevig.

Innledning.

Hensikten med dette arbeidet var å undersøke om kalsium kunne bestemmes med så stor nøyaktighet at vi kunne påvise variasjonen i kalsiuminnholdet i våre bassenger. I forhold til kalsiummengden ca. 3—400 mg Ca/liter er de variasjoner vi kan vente meget små, og der stilles derfor store krav til metodens nøyaktighet. Den vanlige framgangsmåten — felling med ammoniumoksalat og titremetrisk bestemmelse med kaliumpermanganat — ga så store avvikelser mellom parallelle prøver at den ikke kunne brukes direkte. Metoden ble derfor undersøkt punkt for punkt. Fellingsvolum, konsentrasjon av ammoniakk, utvaskingen, henstandstiden og hvorledes oksalatet skulle løses ble prøvet for å få det best mulige resultat. Dessuten ble der foretatt en sammenlikning av den titremetriske bestemmelse av kalsium som oksalat og som karbonat.

Bestemmelse av kalsium.

Havvannets kjemiske sammensetning ble første gang undersøkt av LAVOISIER i 1772. I 1813 fastslo A. FOGEL at oceanvannets anorganiske bestanddeler står i konstant forhold til hverandre. Dette ble i siste halvdel av det 19. århundre bekreftet av DITTMAR, FORCHHAMMER og SCHMELCK. Deres analyseresultater er satt opp i tabellen, som er tatt fra KRÜMMEL: Handbuch der Oceanographi (11).

TAB. 1.

	Ant. analyser	Cl	Br	SO_3	CO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Dittmar	77	99,848	0,3402	11,576	0,2742	3,026	11,212	2,405	74,462
Forchhammer ...	150	100,00		11,88		2,93	11,03	1,93	
Schmelck	51	100,00		11,46		2,99	11,40		

Av DITTMARS undersøkelser framgår det at sjøvannets salter for en vesentlig del består av natrium og klor. FORCHHAMMER og SCHMELCK fant en tilsvarende mengde klor, men bestemte ikke natrium. Magnesiuminnholdet fant de var ca. fire ganger så stort som kalsiuminnholdet. I tabellen er oppført oksydene, riktigere er å angi bare ionene.

Undersøkelsene fortsetter stadig, men i oseanvann er der bare små avvikelser fra de først funne verdier. I havbukter med tilløp av ferskvann har dog saltet tildels en annen sammensetning, og variasjonene er større enn i oseanvann.

Kalsium blir vanligvis bestemt ved felling som oksalat. I en ren kalsiumoppløsning kan det da bestemmes med stor nøyaktighet, men er der andre ioner til stede, slik som i sjøvann, vil disse influere på analyseresultatene. Størst innflytelse har magnesium. Det kan både felles som oksalat og okkluderes av kalsiumoksalat. Natrium og kalium kan også for en del okkluderes, og klor-, fosfat- og sulfationene kan influere. Ved passende fellingsbetingelser kan dog de andre ioners innflytelse motvirkes. Når fellingen foretas i en sur oppløsning, pH fra

4,0 til 6,2, vil således ioniseringen av oksalatet være trengt tilbake, slik at oppløselighetsproduktet for Mg-oksalat ikke nåes, mens der vil dannes bare så små mengder surt kalsiumoksalat at det ikke influerer på verdiene, SHOLL (15). Hvorvidt man kan bli fri okkluderte ioner ved en gangs felling eller må felle flere ganger, er avhengig av oppløsningens pH under fellingen. Dessuten vil konsentrasjonen av kalsium og de andre ioner influere. I sur oppløsning — pH 4—5 — og stor fortynning, vil kalsiumoksalatet felles rent ved en gangs felling, POPOFF (12) og STINA GRIPENBERG (5). Foregår fellingen ved pH 5—6, som er det mest alminnelige, må der felles to ganger, KIRK-MOBERG (9). THOMPSON og WHRIGHT (16) fant at man måtte felle tre ganger for å få kalsium helt skilt fra de andre ioner. Antagelig utførte de fellingen i alkalisk miljø, hvor magnesium lettere okkluderes enn i sur oppløsning.

Til fellingsreagens blir benyttet ammoniumoksalat. Det må være til stede i overskudd for å få all kalsium felt. Et overskudd av ammoniumoksalat er også nødvendig for å hindre magnesium i å falle ut. De mengder som blir tilsatt varierer en del med de øvrige fellingsbetingelser. STINA GRIPENBERG tilsatte den til kalsium og magnesium ekvivalente mengde. KIRK-MOBERG fant at tre ganger ekvivalentmengden kalsium + magnesium måtte til for å få tilfredsstillende resultater. Ved et for stort overskudd av ammoniumoksalat kan dette okkluderes og forhøye verdiene når kalsium blir titremetrisk bestemt som oksalat. Derfor bør heller ikke overskuddet av $(NH_4COO)_2$ være for stort. En tilsetning av ammoniumklorid blir til dels benyttet for å få kalsium fullstendig felt og hindre magnesium i å felles, RICHARDS (13). I alkalisk oppløsning kan der imidlertid da ved lang henstand av fellingen være fare for utfelling av magnesium (POPOFF).

Utfellingen av andre ioner sammen med kalsiumoksalatet vil til dels være avhengig av henstandstiden før filtreringen. STINA GRIPENBERG fant at fellingen burde stå bare i 2,5 time. Etter RICHARDS og KIRK-MOBERGS framgangsmåte måtte den stå i 4 timer. Ved lengre tids henstand blir verdiene for høye. Framgangsmåten og fellingsbetingelsene må derfor tilpasses etter de ioner som er til stede ved siden av kalsium.

Bestemmelsen av kalsium i sjøvann er blitt utført både etter makro- og mikrometoder. Fullstendig beskrivelse av de benyttete makrometoder har jeg ikke kunnet finne. SCHMELCK (14) felte i svak alkalisk oppløsning, som man på den tid mente var den riktigste måte. Han fant en avvikelse mellom to paralleller på ca. 10 mg CaO = 2 % av kalsiummengden.

GAARDER (6) gikk fram etter HILLEBRAND (7) og felte kalsium to

ganger som oksalat i nærvær av ammoniumsalter, og bestemte kalsium titremetrisk som oksalatet med $KMnO_4$. Feilprosenten angis ikke.

Irving (8) felte først magnesium i sjøvannet ved tilsetning av alkali, og bestemte så kalsium i filtratet etter Mc. Cruddens metode (3). Kalsium ble felt som oksalat og gravimetrisk bestemt som CaO. Hensikten med Irvings arbeid var å påvise ved hvilken pH magnesium og kalsium ble utfelt av sjøvannet. Derfor benyttet han seg av denne framgangsmåte. Hvor stor analysefeilen er angir han ikke.

Zarins og Ozolins (18) felte kalsium to ganger som oksalat og bestemte det gravimetrisk som $Ca(COO)_2H_2O$. Andres von Brandt (2) felte kalsium med ammoniumoksalat og bestemte det titremetrisk med $KMnO_4$. Den titremetriske bestemmelse fant han var å foretrekke framfor den gravimetriske som Zarins og Ozolins benyttet. Thompson og Wright gir ingen beskrivelse av sin framgangsmåte eller feilprosenten.

Mikrometoder til bestemmelse av kalsium i sjøvann er blitt utarbeidet av Kirk-Moberg og av Stina Gripenberg. I sine avhandlinger gir de en fullstendig beskrivelse av de benyttete metoder.

Kirk-Moberg foretok fellingen i en saltsur oppløsning, tilsatt et overskudd av ammoniumoksalat, ved dråpevis tilsetning av ca. 2 n NH_3 til pH 5—6, bromkresolpurpur til indikator. Kalsium ble titremetrisk bestemt med $KMnO_4$. Analysefeilen er ca. $\pm$ 0,05 mg = $\pm$ 0,7 % av de kalsiummengder der vanligvis finnes i oseanvann.

Stina Gripenberg utførte fellingen i meget fortynnete prøver. Hun felte også i saltsur oppløsning ved tilsetning av ammoniumoksalat. Men istedenfor ammoniakk tilsatte hun natriumacetat og inndampet volumet til 1/3, da var pH mellom 4—5 og kalsium falt kvantitativt ut som oksalat og ble titremetrisk bestemt med $KMnO_4$. Feilprosenten er $\pm$ 0,7 ved de vanlige kalsiumkonsentrasjoner i sjøvann.

Til filtreringen benyttet både Kirk-Moberg og Stina Gripenberg de av Kirk og Schmidt konstruerte filtre med sugeanordninger (10). Ved Flødevigen kunne ikke mikrometoden benyttes fordi filtreranordningen på den tid ikke kunne skaffes til vårt laboratorium.

Framgangsmåten ved de tidligere benyttete makrometoder var så ufullstendig beskrevet, at jeg henvendte meg til konservator Kristoffersen ved Geologisk Museum, Tøien, for å få en nøyaktig beskrivelse av den metode han benytter ved bestemmelse av kalsium i nærvær av meget magnesium. Han anbefalte meg å gå fram på følgende måte:

Til en saltsur analyseoppløsning, som ikke bør inneholde mer enn 0,1 g Ca og 0,075 g Mg pr. 100 ml, settes et overskudd av 3—4 ml HCl sp. v. 1,19, og nok 10 % ammoniumoksalat til å felle kalsium samt et overskudd på 3 g pr. 100 ml oppløsning. Ved 70—80° tilsettes dråpevis en ammoniakkoppløsning (1 : 1), inntil pH er ca. 6, omslag til gult

med metylrødt. Fellingen får stå uten ytterligere opphetning i en time. Bunnfallet filtreres fra og vaskes noen ganger med kold 0,2 % ammoniumoksalat. Der etter løses det i 30 ml varm HCl (1 : 4), og filtret ettervaskes med saltsurt varmt vaskevann (1 : 100). Oppløsningen i et volum av 100 ml tilsettes 0,5 g ammoniumoksalat i form av 10 % oppløsning, og fellingen gjentas ved 70—80°. Fellingen får stå i en time eller noe lenger, filtreres og vaskes først 4—5 ganger med 0,2 % ammoniumoksalat, og så med koldt destillert vann til klorionet omtrent er fjernet. Bunnfallet løses i 50 ml varm H_2SO_4 (1 : 8) og fortynnes til 1—1,5 n med hensyn til svovelsyren. Oppløsningen opphetes til 80° og titreres langsomt med $KMnO_4$. Benyttes papirfilter, blått-bånd, bør dette få stå med vann i 20 min. før filtreringen, hvorved det vil bli noe tettere. Filtrerdigler, for eksempel porselensdigel A 2, kan også brukes.

Metoden ble prøvet med en $Ca(OH)_2$—$MgCl_2$ oppløsning hvor forholdet mellom kalsium og magnesium var som i sjøvann. På grunn av det store magnesiuminnhold ble analyseoppløsningen, 100 ml, fortynnet til det dobbelte volum. Annen gangs felling ble utført i et volum på 100 ml. Resultatet er satt opp i tabell 2.

TAB. 2.

Innveid mg Ca.....	17,99	18,89	19,77	25,19	26,99
Funnet » ».....	17,75	18,51	19,83	25,41	27,28
Avvikelse » ».....	÷ 0,24	÷ 0,38	+ 0,06	+ 0,22	+ 0,29

Verdiene var fra 0,38 mg for lave til 0,29 mg for høye. Da de variasjoner vi kunne vente å finne i kalsiuminnholdet var små, var denne metode for unøyaktig til at den direkte kunne brukes. Vi måtte derfor forsøke om det var mulig å forbedre framgangsmåten ved å forandre en del på den.

Stina Gripenberg anbefalte å utføre fellingen i meget fortynnete oppløsninger for derved å hindre magnesium i å falle ut, og for å få kalsiumoksalat felt grovkrystalinsk. I hvilket volum annen gangs felling burde utføres måtte derfor undersøkes. Til dette ble benyttet to sjøvannsprøver A og B.

TAB. 3. Fellingen utført i forskjellig volum. To sjøvannsprøver A og B.

	Uttatt ml	Felt 1.ste gang i ml	Løst i ml HCl	Felt 2. gang i ml	Gj. snitt	Største avvikelse m. parall.
Prøve A	50	100	30	100	36,08	0,20
	100	200	30	100	35,98	0,62
Prøve B	50	100	15	50	37,13	0,72
	100	200	60	200	36,96	0,11

Av tabell 3 framgår det at avvikelsen mellom parallellene er minst når der uttas 100 ml av sjøvannet, og fellingen begge ganger utføres i et volum på 200 ml. Framgangsmåten ble nå prøvet ved å sette $Ca(OH)_2$ til sjøvann. De funne verdier var dog for lave i forhold til den tilsatte mengde, tabell 4.

TAB. 4.

Tilsatt mg Ca	0,90	0,90	1,80	3,60
Funnet mg Ca	0,83	0,51	1,55	2,90
Avvikelse mg Ca	÷ 0,07	÷ 0,39	÷ 0,25	÷ 0,70

Årsaken hertil kan være at en del Ca-oksalat løses under utvaskingen. Ved værelsestemperatur vil 1 liter destillert vann løse 7 mg Ca-oksalat. I ammoniumoksalat-holdig vann vil derimot Ca-oksalat være nesten uoppløselig, (RICHARDS). KIRK-MOBERG og STINA GRIPENBERG bruker et kalsiumoksalat-holdig vaskevann som de får fullstendig fjernet fordi de benytter sug under utvaskingen. Ved alminnelig filtrering må der til slutt utvaskes med destillert vann. Etter TREADWELL (17) bør fellingen først noen ganger overhelles vaskevann som dekanteres, og der etter overføres fellingen på filtret og utvaskes der. En gangs utvasking med 50 ml destillert vann ser ut til å være tilstrekkelig til å fjerne vaskevannet. Tabell 5. Verdiene var fremdeles for lave.

TAB. 5. Kalsium bestemt i en sjøvannsprøve tilsatt små mengder $Ca(OH)_2$-oppløsning. Oksalatet utvasket etter STINA GRIPENBERG og deretter med destillert vann. 50 ml hver gang.

	Utvasket med destillert vann								
	0 ganger			1 gang			2 ganger		
Funnet mg Ca i sjøvannsprøven	31,47			30,91			30,91		
Tilsatt mg Ca ...	0,90	1,80	3,59	0,90	1,80	3,59	0,90	1,80	3,59
Funnet diff. fra sjøvann	0,11	1,45	3,57	0,90	1,46	3,06	0,79	1,23	3,46
Avvikelse	÷0,79	÷0,35	÷0,02	0	÷0,34	÷0,53	÷0,11	÷0,57	÷0,13

I en kunstig sjøvannsprøve ble kalsium felt og utvaskingen foretatt, dels med 0,2 % $(NH_4COO)_2$ og dels med 0,2 % $(NH_4COO)_2$ tilsatt $Ca(COO)_2$. Tabell 6.

TAB. 6.

Vaskevann	Funnet mg Ca/100 ml	Gjennomsnitt	Største avvik. m. parall.
0,2 % $(NH_4COO)_2$ og 50 ml dest. vann	33,03 33,26 33,26	33,16	0,23
0,2 % $(NH_4COO)_2$ tilsatt $Ca(COO)_2$ og 50 ml dest. vann	33,03 32,91 33,30	33,08	0,39

Analyseresultatet ble tilnærmet det samme med begge vaskevann.

Overfører man $Ca(COO)_2$ til $CaCO_3$ ved glødning til 5—600°, vil rester etter utvaskingen med $(NH_4COO)_2$ spaltes til NH_3 og CO_2 og unnvike, og der behøves ikke å utvaskes med destillert vann. Kalsiumkarbonatet løses i n/20 HCl, og overskudd av HCl titreres tilbake med $Ba(OH)_2$, indikator metylrødt-bromkresolgrønt 1 : 3 I en kunstig sjøvannsprøve ble det utført sammenliknende undersøkelser av den titremetriske metode med $KMnO_4$ og glødning. Tabell 7.

TAB. 7

	Funnet mg Ca/100 ml	Gjennomsnitt	Største avvik. m. parall.
Titremetrisk	34,17 34,48 34,10	34,25	0,38
Glødet	34,76 34,52 34,41	34,56	0,35

Verdiene var 0,31 mg høyere ved glødning enn ved titrering. Det viste seg dog at verdiene varierer nokså meget ved glødning. I sjøvann tilsatt små mengder $Ca(OH)_2$ var således verdiene en gang opp til 0,42 mg for høye i forhold til de tilsatte mengder. Tabell 8. En annen gang var verdiene fra 0,21 mg for lave til 0,18 mg for høye. Tabell 9.

TAB. 8.

Tilsatt mg Ca	0,90	1,80	3,60
Funnet mg Ca	1,32	2,17	3,77
Avvikelse mg Ca	+ 0,42	+ 0,37	+ 0,17

TAB. 9.

Tilsatt mg Ca	0,90	1,80	3,60
Funnet	0,93	1,98	3,39
Avvikelse	+ 0,03	+ 0,18	÷ 0,21

Årsaken hertil må være at $(NH_4COO)_2$ til dels var ufullstendig spaltet. Ved å benytte vaskevann anbefalt av STINA GRIPENBERG fant vi ingen forskjell i gjennomsnittsverdiene ved de to framgangsmåter. Avvikelsen mellom parallellene var også da litt større ved glødning enn ved titrering. Tabell 10. I en sjøvannsprøve tilsatt vekslende mengder $Ca(OH)_2$-oppløsning ble verdiene for lave i forhold til de tilsatte mengder. Tabell 11. I sjøvannet ble der da funnet 33,36 mg Ca/100 ml, mens der ved å benytte $(NH_4COO)_2$ til utvaskingen ble funnet 30,09 mg Ca/100 ml. Det er sannsynlig at en del vaskevann er blitt igjen ved første gangs felling, da utvaskingen ble foretatt med bare $Ca(COO)_2$-holdig vann. Dette kan være årsak til de store avvikelser som ble funnet.

TAB. 10.

	Funnet mg Ca/100 ml	Gjennomsnitt	Største avvik. m. parall.
Titremetrisk	34,76		
	35,25		
	35,16	35,06	0,50
Glødet	34,66		
	35,00		
	35,34	35,00	0,68

TAB. 11.

Tilsatt mg Ca	0,90	1,80	3,60
Funnet mg Ca	0,14	1,10	0,52
Avvikelse mg Ca	÷ 0,76	÷ 0,70	÷ 3,08

Kalsiumoksalatet må falle ut grovkrystallinsk, for ellers kan det gå igjennom filteret. Grovkrystallinsk vil oksalatet bli når fellingen utføres i sur oppløsning ved langsom tilsetting av ammoniakk. De benyttete konsentrasjoner av NH_3 varierer en del. MC. CRUDDEN fortynnet ammoniakken 1 : 3, KIRK-MOBERG 1 : 8, og RICHARDS benyttet en meget fortynnet NH_3-oppløsning. Etter den metoden vi fikk anbefalt skulle NH_3 fortynnes 1 : 1 og tilsettes dråpevis. Det var en mulighet

for at fellingen hadde foregått for hurtig, så at kalsiumoksalatet delvis var falt ut fintkrystalisk. Fellingen ble derfor utført med NH_3 fortynnet 1 : 3 og 1 : 8. Tabell 12. Verdiene ble noe høyere ved å bruke NH_3 fortynnet 1 : 8. Dessuten er der den fordel ved å bruke NH_3 fortynnet 1 : 8 at man får nøyaktigere omslag.

TAB. 12.

	Funnet mg Ca/100 ml	Gjennomsnitt	Største avvik. m. parall.
NH_3 (1 : 3)	33,03		
	32,91		
	33,30	33,08	0,39
NH_3 (1 : 8)	33,30		
	33,30		
	33,67	33,42	0,37

Ved å bruke en fortynnet ammoniakk ble fellingsvolumet forandret og konsentrasjonen av analyseoppløsningen måtte undersøkes pånytt. Av en kunstig sjøvannsprøve ble der til hver prøve uttatt 100 ml, som ble tilsatt 0, 50 og 100 ml destillert vann før første gangs felling. Denne ble løst i 60 ml HCl (1 : 4) og filtret ettervasket med 40 ml 1 % HCl, og annen gangs felling ble utført i 100 ml. Tabell 13. Av tabell 13 framgår det at verdiene også nå ble høyest ved å fortynne til det dobbelte volum. Den store avvikelse der var mellom parallellene kan skyldes at annen gangs felling ble utført i 100 ml istedenfor i 200 ml. Se tabell 3.

TAB. 13.

	Tilsatt redest. vann		
	0 ml	50 ml	100 ml
Funnet mg Ca	33,54	33,65	33,37
	33,45	33,87	34,03
	32,87	34,09	34,31
Gjennomsnitt	33,29	33,87	33,90
Største avvikelse	0,67	0,44	0,94

Ved sin framgangsmåte fant RICHARDS at fellingen burde stå i fire timer for å få all kalsium felt. Også KIRK-MOBERG lot den stå i fire timer. Det er derfor en mulighet for at en times henstand er for kort, og at verdiene av den grunn for lave. Fellingen fikk derfor stå

forskjellig tid før filtreringen. Tabell 14. Ved henstand i fire timer ble verdiene høyere enn ved kortere og lengre tid, og det ble da liten forskjell mellom parallelle prøver.

TAB. 14. Forskjellig henstandstid for fellingen, 3 parallellprøver hver gang.

	1 time	2 timer	4 timer	19 timer
Serie A.				
Funnet gj.snitt mg Ca	34,27	34,42	34,40	
Største avvik. mel. parall...	0,17	0,28	0,17	
Serie B.				
Funnet gj.snitt mg Ca		34,02	34,19	33,91
Største avvik. mel. parall...		0,22	0,11	0,56

Under annen gangs løsning av kalsiumoksalatet kan der lett bli tap. Løsningen foretas da med H_2SO_4. Er denne for sterk, kan oksalatet spaltes, og ved for tynn syre vil det vanskelig løses. Benyttes en svovelsyre fortynnet 1 : 8, vil det ta så lang tid å få løst fellingen på filtret at oppløsningen må stå til neste dag før den blir titrert, og en del av den frigjorte oksalsyre kan bli spaltet. Derfor bor man forst ved hjelp av sprøyteflasken få det meste av fellingen over i begerglasset, og så løse de minimale mengder som er igjen på filtret med H_2SO_4 (1 : 8). Fellingen kan også løses på filtret, men da må der brukes en sterkere H_2SO_4, for eksempel (1 : 4). Verdiene ble de samme om man spylte og ettervasket med H_2SO_4 (1 : 8), eller løste fellingen på filtret med H_2SO_4 (1 : 4). Tabell 15. Med noen øvelse vil det ta kortere tid om man spyler ut filteret først.

TAB. 15.

	Funnet mg Ca/100 ml	Gjennomsnitt	Største avvik. fra gj.snitt.
Utspylt og ettervasket	34,25		÷ 0,04
med H_2SO_4 (1 : 8)	34,14		÷ 0,15
	34,47	34,29	+ 0,18
Fellingen løst på filteret	34,14		÷ 0,07
med H_2SO_4 (1 : 4)	34,14		÷ 0,07
	34,36	34,21	+ 0,15

I Abderhalden (1) blir det ved små kalsiummengder anbefalt å legge filteret i det glass hvor fellingen var blitt utført, tilsette 100 ml kokende destillert vann og 5 ml H_2SO_4 (1 : 3) og så titrere. Da må

mau imidlertid være oppmerksom på at alminnelige filter vil forbruke en del $KMnO_4$. og at forbruket vil være avhengig av hvor lenge filtret blir liggende i svovelsyren før titreringen. Ved å bruke blåttbåndsfilter Schleicher — Schüll 589³, som egner seg godt for filtrering av $Ca(COO)_2$, fant vi at blindprøven hadde et forbruk av n/10 $KMnO_4$ på 0,25 ml når fellingen ble løst på filtret. Når filtret ble lagt tilbake i glasset var forbruket når det ble titrert straks 0,80 ml, og etter å ha stått en time 2,00 ml. Derfor må man, om man vil gå fram på den måten, bruke syrefast filter.

Årsaken til de lave verdiene vi fant til å begynne med er sannsynligvis for en del tap under annen gangs løsning, som ble utført på filtret med H_2SO_4 fortynnet 1 : 8.

Det var en mulighet for at fellingen på grunn av de forandringer der var gjort ved metoden, ble utført under slike betingelser at $Ca(COO)_2$ ville falle rent ut ved bare en gangs felling. Dette ville spare meget tid og måtte prøves.

I en $Ca(OH)_2$-oppløsning ble kalsium bestemt ved en- og to gangers felling. Der var innveid 64,83 mg $Ca(OH)_2$/100 ml o: 35,07 mg Ca, men kalsiumhydroksydet hadde sannsynligvis ikke vært rent, for verdiene var ca. 1 mg for lave. Tabell 16. Der var liten forskjell i verdiene. I en sjøvannsprøve ble derimot verdiene 0,83 mg Ca høyere ved en gangs felling enn ved to gangers felling. Tabell 17. I en ren $CaCO_3$-oppløsning var ved to gangers felling den gjennomsnittlige avvikelse fra det teoretiske ÷ 0,08 mg Ca. Tabell 18. I kunstig sjøvann var den ÷ 0,10 mg. Tabell 19. De høyere verdier ved en gangs felling av sjøvann må derfor skyldes at noe magnesium faller ut.

TAB. 16.

	En gang felt	To gangei felt
Funnet mg Ca/100 ml	33,91	34,24
	33,91	34,13
	34,02	34,02
Gjennomsnitt	33,95	34,13

TAB 17.

	En gang felt	To ganger felt
Ca/100 ml sjøvann.....	34,21	33,10
	34,01	33,44
	34,13	33,33
Gjennomsnitt	34,12	33,29

TAB. 18.

Innveid mg Ca/100ml	Funnet mg Ca/100ml	Gjennom-snitt	Avvik. fra gj.snitt	Avvik. fra teoretiske	Største avvik.m.parall.
40,00	39,73	39,92	÷ 0,19	÷ 0,27	0,31
	39,99		+ 0,07	÷ 0,01	
	40,04		+ 0,12	+ 0,04	
	40,04		+ 0,12	+ 0,04	
	39,84		÷ 0,08	÷ 0,16	
	39,89		÷ 0,03	÷ 0,11	

TAB. 19.

Innveid mg Ca/100ml	Funnet mg Ca/100ml	Gjennom-snitt	Avvik. fra gj. snitt	Avvik. fra teoretiske	Største avvik.m.parall.
39,60	39,56	39,50	+ 0,06	÷ 0,04	0,14
	39,54		+ 0,04	÷ 0,06	
	39,44		÷ 0,06	÷ 0,16	
	39,42		÷ 0,08	÷ 0,18	
	39,54		+ 0,04	÷ 0,06	
	39,49		÷ 0,01	÷ 0,11	

Ved to gangers felling av en $Ca(OH)_2$-oppløsning tilsatt $MgCl_2$ influerer ikke de mengder magnesium som finnes i sjøvann på verdiene. Tabell 20. Tre gangers felling skulle derfor ikke være nodvendig.

TAB. 20.

	Tilsatt mg $MgCl_2$/100 ml		
	0	235	470
Funnet mg Ca/100 ml	34,70	34,70	34,64
	34,68	34,47	34,82
	34,82	34,64	34,64
Gjennomsnitt	34,73	34,60	34,70
Største avvikelse med parall.	0,14	0,23	0,18

Metoden ble prøvet med tre forskjellige sjøvannsprøver. For å kunne sammenlikne kalsium med klorinnholdet omregnet vi ved hjelp av $\int$ 17,5. (KNUDSENS tabeller), de i 100 ml funne kalsiumverdier til mg pr. kg sjøvann. Av tabell 21 framgår det at den største avvikelse

mellom parallelle prøver da vil være 4,2 mg Ca/kg = ca. ± 0,7 % ved de vanlige kalsiummengder i sjøen her ved Flødevigen. De funne verdier for Ca/Cl var fra 21,17 til 21,42, en avvikelse på 0,31. Men verdiene er, etter hva vi fant for en $CaCO_3$-oppløsning, litt lave. Dette skyldes sannsynligvis at kalsiumoksalatet ikke er helt uoppløselig, så at en del går tapt under utvaskingen. Tapet vil da være uavhengig av den kalsiummengde der er i prøven og være ca. 0,1 mg i prøver på 100 ml. Omregnet til pr. kg vil det være ca. 1 mg. I tabellen er gjennomsnittsverdiene korrigert for denne feil. Gjennomsnittet av de tre prøver blir da Ca/Cl 21,39 istedenfor 21,33.

TAB. 21.

Prøve nr.	Cl ‰	Uttatt ml	Ca mg/kg	Ca/Cl mg/g	Korrigert gj. snitt		Største avvik. m. parall.
					Ca mg/kg	Ca/Cl mg/g	
1	16,87	100	361,4	21,42			
			357,2	21,17			
			360,8	21 39			
			359,8	21,33	360,8	21,39	4,2
2	16,92	100	360,4	21,31			
			361,4	21,36			
			359,9	21,27			
			360,6	21,31	361,6	21,37	1,5
3	16,88	90	358,7	21,25			
		100	360,8	21,37			
			361,8	21,43			
			359,9	21,32			
		105	360,9	21,38			
			360,4	21,35	361,4	21,41	3,1

Sammendrag.

Av de undersøkelser som her er foretatt framgår det at kalsium i sjøvann kan bestemmes på følgende måte: 100 ml sjøvann tas ut og fortynnes til 200 ml, tilsettes 10 ml kons. saltsyre og 65 ml 10 % ammoniumoksalat. Ved 70—80° tilsettes dråpevis ammoniakk (1 : 8) under omrøring inntil omslag til gult med metylrødt, pH ca. 5,0. Fellingen får stå uten oppvarming i fire timer, hvor etter filtreres gjennom blåttbåndsfilter, Schleicher-Schüll 589³, og utvaskes med 0,2 % ammoniumoksalat. Bunnfallet løses på filtret i 60 ml varm saltsyre (1 : 4) og filtret ettervaskes med saltsurt vaskevann (1 : 100). Oppløsningen fortynnes til 200 ml og tilsettes 10 ml 10 % ammoniumoksalatoppløsning, og fellingen gjentas som første gang. Etter fire timers henstand filtreres og utvaskes først 4—5 ganger med 0,2 % ammoniumoksalat og så med 50 ml destillert vann. Kalsiumoksalatet løses så enten på filtret i 50 ml varm svovelsyre (1 : 4), eller det spyles ved hjelp av sprøyteflasken over i et begerglass og filtret ettervaskes med 50 ml svovelsyre (1 : 8). Oppløsningen fortynnes til ca. 1 normal med hensyn til svovelsyren, opphetes til 80° og titreres langsomt med n/20 kaliumpermanganat. Titrering av oksalatet med kaliumpermanganat er å foretrekke framfor glødning av oksalatet til karbonat, løsning av dette i saltsyre og tilbaketitrering med bariumhydroksyd.

Ved å felle på denne måten blir kalsiumoksalatet grovkrystallinsk og lar seg lett filtrere. Det store overskudd av ammoniumoksalat ved første gangs felling, og at fellingen utføres i sur oppløsning, gjør at bare små mengder magnesium felles sammen med kalsium. Før annen gangs felling kan der derfor tilsettes en mindre mengde ammoniumoksalat, hvorved man unngår at dette okkluderes og gir for høye analyseresultater. Ved to gangers felling blir kalsiumoksalatet fri for andre ioner. For å få kalsiumoksalatet fullstendig felt må fellingen stå i fire timer. Utvasking med ren, kold 0,2 % ammoniumoksalat-oppløsning er å foretrekke framfor en tilsetting av kalsiumoksalat til vaskevannet, når dette ikke kan fjernes ved hjelp av sug. Under utvaskingen med

destillert vann vil der løses en del kalsiumoksalat, etter HILLEBRAND 0,35 mg pr. 50 ml destillert vann. Av de to kontrollanalyser tabell 18 og 19 framgår det at ved vår framgangsmåte vil verdiene være ca. 0,10 mg for lave i forhold til det teoretiske. Årsaken hertil er sannsynligvis tap under utvaskingen. Tapet vil da være uavhengig av kalsiummengden, og det må kunne korrigeres. Dette lar seg derimot ikke gjøre for avvikelser mellom parallelle prøver som er fra 0 til 0,42 mg. Ved dobbeltanalyser må vi regne med en maks. analysefeil på $\pm$ 0,21 mg eller ca. $\pm$ 0,7 % av de kalsiummengder der vanligvis finnes i sjøvann.

LITTERATUR.

1. ABDERHALDEN, E.: Handbuch der Biologischen Arbeitsmetoden, Abt. IV, Teil 15, 1931.
2. BRANDT, ANDRES VON: Journal du Conceil Vol XI, no. 3.
3. Mc. CRUDDEN, F.: J. Biol. Chem. VII, p. 83, 1909—1910.
4. DANNEVIG, FAGERLAND, MATHISEN, LØVERSEN og HANSEN: Oppdrett av østersyngel ved Flødevigen. Bergen 1945.
5. GRIPENBERG, STINA: Journal du Conceil Vol XII, nr. 3. 1937.
6. GAARDER, TORBJØRN: Bergens Museums Årbok 1932, hefte 1, Naturvidenskapelige rekke.
7. HILLEBRAND, W. F.: The analyses of Silicate and Carbonate Rocks.
8. IRVING, L.: Mar. Biol. Chem. Vol VII, p. 83, 1909—1910.
9. KIRK, PAUL and MOBERG, ERIK. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. Vol. 5,9 p. 5, 1933.
10. KIRK, PAUL and SCHMIDT, CARL: Biol. Chem. 83, p. 311, 1929.
11. KRÜMMEL, OTTO VON: Handbuch der Ozeanographie, Erster Teil, Stuttgart 1923.
12. POPOFF, G., WALDBAUER, L. og Mc. CANN D. C.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. Vol. 4 p. 43, 1932.
13. RICHARDS, T. W.: ZEITSCH. Anorg. Chem. 28, S. 85, 1901.
14. Schmelck, L.: Den Norske Nordhavsekspedition 1876—1878, Bind I.
15. SHOLL, A. T.: J. Biol. Chem. Vol 50, p. 527, 1922.
16. THOMPSON, T. G. and WRIGHT, C. C.: J. Am. Chem. Soc. Vol 52 p. 915, 1930.
17. TREADWELL, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chem. Band II, 1923.
18. ZARINS, E. og OZOLINS, J.: Journal du Conceil Vol X nr. 3.